КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XLIII 1981 № 6

УДК 537.363.001

ТЕОРИЯ КОЛЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ПРИБЛИЖЕНИИ ГЕНРИ

Жарких Н. И., Шилов В. Н.

В рамках приближения Генри (малый поверхностный потенциал и произвольная толщина двойного слоя) вычислены электрофоретические подвижности коллектива сфер для случаев постоянного заряда и постоянного потенциала. Подвижности в этих случаях существенно различны, если объемная доля дисперсии конечна и двойные слои соседних частиц сильно перекрыты. Вычисления проведены на основе ячеечной модели, учитывающей гидродинамическое и электрическое взаимодействие сфер.

§ 1. Введение. Коллективный электрофорез является перспективным методом исследования дисперсных систем [1—3]. Изучение зависимости скорости электрофореза от объемной доли частиц в дисперсии позволяет получить дополнительную по сравнению с электрофорезом единичной частицы информацию о двойном слое (ДС). Например, если толщина ДС $\varkappa^{-1}$ велика по сравнению с радиусом частицы a

$$\varkappa a \ll 1, \tag{1}$$

то скорость электрофореза U_{ef} единичной сферы равна [4, 5]

$$U_{ef} = \frac{\varepsilon\zeta}{6\pi\eta} E \tag{2}$$

где ε, η — диэлектрическая проницаемость и вязкость дисперсионной среды, ζ — потенциал поверхности частицы, E — электрическое поле. U_{ef} определяется потенциалом поверхности независимо от режима формирования ДС (постоянный заряд частицы или постоянный потенциал). Если же объемная доля частиц α конечна и двойные слои соседних частиц сильно перекрыты, т. е.

$$\varkappa(b-a) \ll 1 \tag{3}$$

где $\gamma=\alpha^{1/3}$; $b=a/\gamma$ — радиус ячейки, то скорость очень чувствительна, как будет показано ниже, к режиму формирования ДС.

Для выявления дополнительных возможностей, заключенных в методе коллективного электрофореза, и для интерпретации экспериментальных данных (даже качественной, не говоря уже о количественной) необходимо развивать теорию коллективного электрофореза.

Предложенные ранее теоретические формулы [6—8] страдают определенными недостатками. В работе Меллера, Ван Оса и Овербека [6] вся зависимость эффекта от объемной доли связана с изменением свойств равновесного ДС вследствие перекрытия ДС соседних частиц. Этот фактор является весьма существенным, но не единственным: необходимо учитывать еще взаимодействие электрических и гидродинамических полей соседних частиц. Это было сделано (как и в [6], в рамках модели сферических ячеек) в работах Левина [7, 8].

К сожалению, в этих работах использовалось ошибочное определение макроскопического градиента потенциала Φ_2

$$\Phi_2 = \frac{1}{\cos\theta} \cdot \frac{\partial \varphi_1}{\partial r}\bigg|_{r=b} \qquad (4)$$

где φ_1 — потенциал внутри ячейки. Ошибочность этого определения станет очевидной, если попытаться вычислить электропроводность дисперсии. Так, макроскопический электрический ток I_2 равен

$$I_2 = -\frac{K}{\cos\theta} \cdot \frac{\partial \varphi_1}{\partial r}\bigg|_{r=b} \qquad (5)$$

где K — электропроводность дисперсионной среды. Электропроводность дисперсии L_{22} равна

$$L_{22} = -\frac{I_2}{\Phi_2} = K \qquad (6)$$

независимо от объемной доли. Использование определения (4) привело к ошибке в конечной формуле для электрофореза, вследствие которой отсутствует предельный переход к формуле Смолуховского (по теории [8] скорость электрофореза сфер с тонким ДС зависит от объемной доли частиц). Эта ошибка компенсируется в случае использования неправильного выражения (6) для электропроводности, но на основе формулы (4) нельзя построить последовательную теорию, учитывающую, например, поляризацию ДС.

Правильным определением макроскопического градиента является, согласно [9],

$$\Phi_2 = \frac{\varphi_1|_{r=b}}{b\cos\theta} \qquad (7)$$

Его применение устраняет отмеченные противоречия.

В данной работе использован сформулированный ранее [9, 10] на основе термодинамики необратимых процессов метод применения ячеечной модели к анализу процессов переноса. В этих работах получены формулы (например, (5), (7)), связывающие макроскопические величины с локальными полями в ячейке.

Использование этих определений макроскопических потоков и сил позволяет на основе принципа симметрии кинетических коэффициентов использовать формулы коллективного электрофореза для описания седиментационного потенциала блока сфер. Если же применять ячеечную модель к рассмотрению переноса через пористые диафрагмы, то эти же формулы описывают электроосмос, ток течения и потенциал течения. Здесь мы вычислим ток течения, через который можно выразить [5, 9] все перечисленные выше эффекты.

Считая ζ-потенциал частиц достаточно малым, мы можем пренебречь влиянием возникающего при течении электрического поля на распределение скорости. Аналогичное приближение было использовано в теории электрофореза Генри [4, 5]. Как и в теории Генри, будем считать параметр $\varkappa a$ произвольным, но не будем предполагать малости объемной доли частиц.

§ 2. Решение уравнений для потоков. В соответствии с поставленной задачей будем считать скорость жидкости $\mathbf{v}$ заданной функцией координат (она определяется из решения гидродинамической задачи без учета электрических объемных сил; необходимые для этого уравнения и краевые условия выписаны в [9], явный вид см. Приложение 1). Чтобы найти распределения потенциала φ_1 и концентрации $c(r)$ (они определены формулами (9,19), (9,20) [1]), необходимо использовать уравнения

[1] Ссылки на формулы работы [19] даются в виде (9, 11) и (9, 19).

непрерывности для потоков ионов (9,9)

$$\operatorname{div}\left[\exp(\mp z^{\pm}\tilde{\varphi}_2)\left(-\frac{D^{\pm}}{z^{\pm}}\nabla c(r)\mp D^{\pm}c(r)\nabla\tilde{\varphi}_1+\frac{c(r)}{z^{\pm}}\mathbf{v}\right)\right]=0 \qquad (8)$$

$\left(\tilde{\varphi}=\frac{F\varphi}{RT}\right.$ — безразмерные потенциалы; $D^{\pm}$, $z^{\pm}$ — коэффициенты диффузии и валентности катионов и анионов). Предположив, что относительный перепад концентрации по ячейке мал (он связан в нашем приближении только с несимметричностью электролита), будем искать $c(r)$ в виде

$$c(r)=c_0(1+c_p(r)) \qquad (9)$$

(c_0 — концентрация равновесного с дисперсией электролита). Локально-равновесный потенциал $\tilde{\varphi}_2$ имеет вид

$$\tilde{\varphi}_2=\tilde{\varphi}_{eg}+\tilde{\varphi}_p \qquad (10)$$

где $\tilde{\varphi}_{eg}$ — равновесный потенциал ДС (явный вид см. Приложение II), $\tilde{\varphi}_p$ — локально-равновесный поляризационный потенциал. Величины $\tilde{\varphi}_1$, $\tilde{c}_p$, $\tilde{\varphi}_p$ возникают под действием внешних полей (в данном случае течения жидкости) и линейны по ним. Если рассматривать только линейные явления переноса, то явный вид потенциала $\tilde{\varphi}_p$ не понадобится (так как учет его в (8) даст квадратичные по скорости члены).

Используя условие малости ζ-потенциала и формулы (9), (10), преобразуем (8), выписав линейный по $\tilde{\zeta}$ член

$$\Delta(\tilde{c}_p\pm z^{\pm}\tilde{\varphi}_1)=\mp\frac{z^{\pm}}{D^{\pm}}\operatorname{div}(\mathbf{v}\tilde{\varphi}_{eg}) \qquad (11)$$

Решения уравнений (11) имеют вид

$$\tilde{c}_p\pm z^{\pm}\tilde{\varphi}_1=\cos\theta\,(A^{\pm}r+B^{\pm}/r^2)\mp\frac{z^{\pm}r}{3D^{\pm}}\int_a^r\left(1-\left(\frac{x}{r}\right)^3\right)\operatorname{div}(\mathbf{v}\tilde{\varphi}_{eg})\,dx \qquad (12)$$

Для определения четырех постоянных $A^{\pm}$, $B^{\pm}$ воспользуемся краевыми условиями (9,13), выражающими отсутствие нормальных потоков ионов на поверхности частицы, и двумя макроскопическими условиями. Согласно уравнениям переноса (9,31), ток течения надо измерять при отсутствии макроскопических перепадов потенциала и концентрации: $\Phi_2=\Phi_3=0$.

С использованием формул (9,29), (9,30) система краевых условий приобретает вид

$$(\tilde{c}_p\pm z^{\pm}\tilde{\varphi}_1)\big|_{r=b}=0 \qquad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}(\tilde{c}_p\pm z^{\pm}\tilde{\varphi}_1)\big|_{r=a}=0 \qquad (14)$$

Решив систему линейных уравнений (13), (14), воспользовавшись формулами (9,23), (9,25) для электрического тока I_2 и (17) (см. Приложение I) для макроскопического градиента давления Φ_1, получим, что кинетический коэффициент L_{12}, равный

$$L_{12}=-\frac{I_2}{\Phi_1}\bigg|_{\Phi_2=0,\ \Phi_3=0}$$

выражается формулой

$$L_{12}=\frac{Fc_0b^3(z^++z^-)}{3\eta a v_r(b,\theta)}\cdot\frac{Q(\gamma)}{H(\gamma)C_4(1+\gamma^3/2)}\int_a^b\tilde{\varphi}_{eg}\frac{d}{dx}\left[\left(\gamma^3/2+\left(\frac{x}{b}\right)^3\right)v_r\right]dx \qquad (15)$$

(обозначения Q, H, C_4 см. приложение I).

§ 3. Обсуждение результатов. Будем выражать электрофоретическую подвижность $-L_{12}$ в единицах $\varepsilon RT/6\pi\eta F$ [5, 6] и введем безразмерную подвижность

$$\tilde{U}_{ef} = -L_{12}\frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT}$$

Интеграл в (15) можно выразить через элементарные функции и интегральную экспоненту, после чего формула приобретает вид, аналогичный формуле Генри, но намного более громоздкий. Поэтому удобнее предельные случаи анализировать при помощи (15), а при произвольных γ и $\varkappa a$ пользоваться численным методом.

Главным (но не единственным) фактором, определяющим зависимость $\tilde{U}_{ef}$ от объемной доли, является перекрытие ДС соседних частиц. Чтобы сделать анализ более наглядным, разделим всю область изменения параметров $\varkappa a$ и γ на две части (рис. 1). Будем условно считать, что при $\varkappa(b-a)<1$ (область *1*) ДС существенно перекрыты, а при $\varkappa(b-a)>1$ (область *2*) — слабо перекрыты. В области *2* (по крайней мере, достаточно далеко от границы) справедлива формула Генри и учет взаимодействия частиц дает лишь небольшую поправку (последнее связано с тем, что в рассматриваемом приближении поляризация ДС не учитывается. С учетом поляризации ДС взаимодействие частиц может дать значительный вклад в эффект и при $\varkappa a\gg 1$). Погрешность формулы Генри по сравнению с более общей формулой (15) растет по мере приближения к границе областей и становится очень большой в области *1* (рис. 2). При $\varkappa a=0$ (предельно толстый ДС) $\tilde{U}_{ef}=0$ при постоянном ζ-потенциале и равна

$$\tilde{U}_{ef} = -\frac{3}{2}\cdot\frac{Q(\gamma)\tilde{\zeta}_\infty}{H(\gamma)\,C_4\,(1-\gamma^3)} \qquad (16)$$

при постоянном заряде (обозначение $\tilde{\zeta}_\infty$ см. приложение II) [2]. Такое поведение $\tilde{U}_{ef}$ можно пояснить при помощи наглядных соображений.

При $\varkappa b\to 0$ потенциал $\tilde{\varphi}_{eg}$ и объемная плотность заряда в ДС ρ не зависят от координат. Поэтому ток течения равен

$$I_2=\rho I_1$$

где I_1 — объемная скорость жидкости, а

$$\rho = -Fc_0\tilde{\zeta}(z^+ + z^-) \quad \text{при} \quad \tilde{\zeta}=\text{const}$$

$$\rho = -\frac{4\pi\sigma_0 a^2}{\frac{4\pi}{3}(b^2-a^3)} = -\frac{3\sigma_0 a^3}{b^3(1-\gamma^3)} \quad \text{при} \quad \sigma_0=\text{const}$$

При $\tilde{\zeta}=\text{const}$ и $\varkappa b\to 0$ (что соответствует $c_0\to 0$) плотность поверхностного заряда частицы и плотность объемного заряда стремятся к нулю. При $\varkappa b=0$ частицы вовсе незаряжены и поэтому не движутся в электрическом поле ($\tilde{U}_{ef}=0$). При постоянном σ_0 плотность объемного заряда не зависит от $\varkappa$, но убывает с ростом радиуса ячейки как b^{-3}. Однако скорость I_1 при заданном внешнем давлении растет пропорционально b^3, поэтому ток течения в этом предельном случае конечен.

Как видим, при сильном перекрытии ДС электрофорез становится весьма чувствительным к режиму формирования ДС, поэтому коллективный электрофорез может стать дополнительным источником информации о ДС.

---

[2] Выражения «постоянный ζ-потенциал» и «постоянный заряд» означают, что эти величины не меняются с изменением γ и $\varkappa a$ в любых пределах.

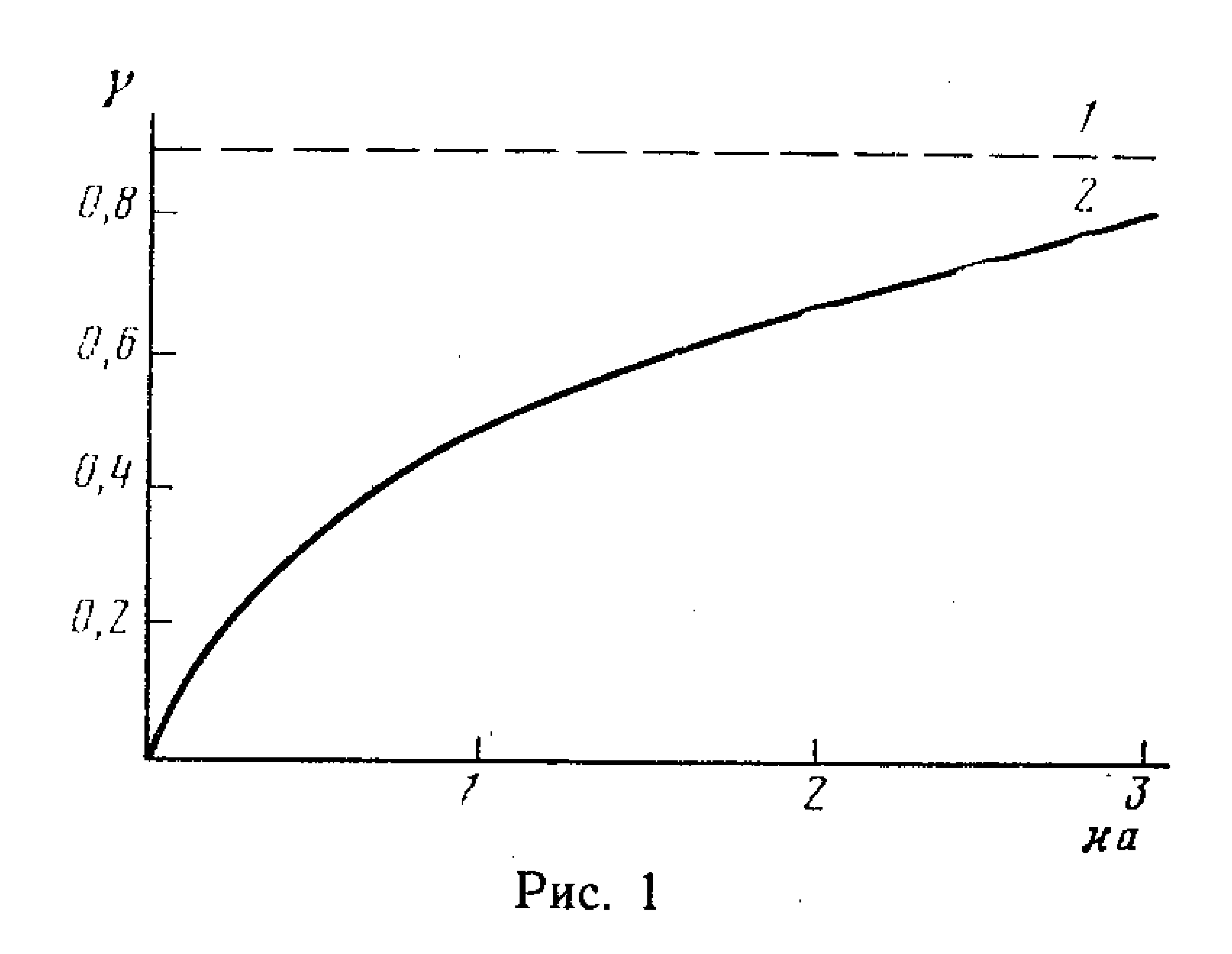


Рис. 1

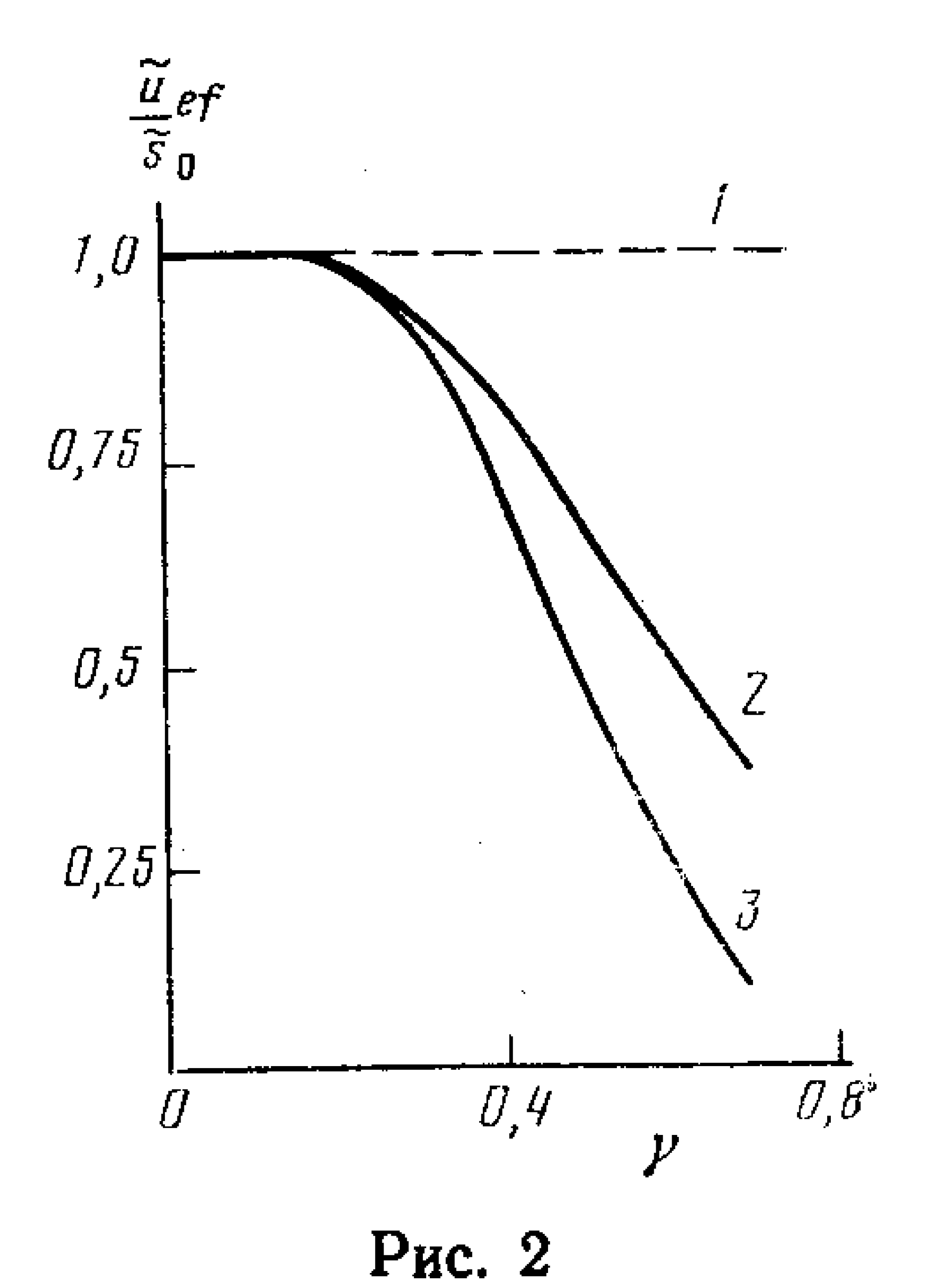


Рис. 2

Рис. 1. Области параметров, при которых существенно (*1*) и несущественно (*2*) перекрытие ДС соседних частиц

Рис. 2. Отклонения от формулы Генри при конечной объемной доле; $\varkappa a=1$; *1* — формула Генри; *2* — формула (15) при $\sigma_0=\text{const}$; *3* — формула (15) при $\tilde{\zeta}=\text{const}$

Рис. 3. Влияние гидродинамического взаимодействия частиц на электрофорез; $\sigma_0=\text{const}$; *1* — $\varkappa a=0$, модель Хаппеля; *2* — $\varkappa a=0$, модель Кувабары; *3* — $\varkappa a=0$, модель Мехта и Морзе; *4* — $\varkappa a=1$, модель Кувабары

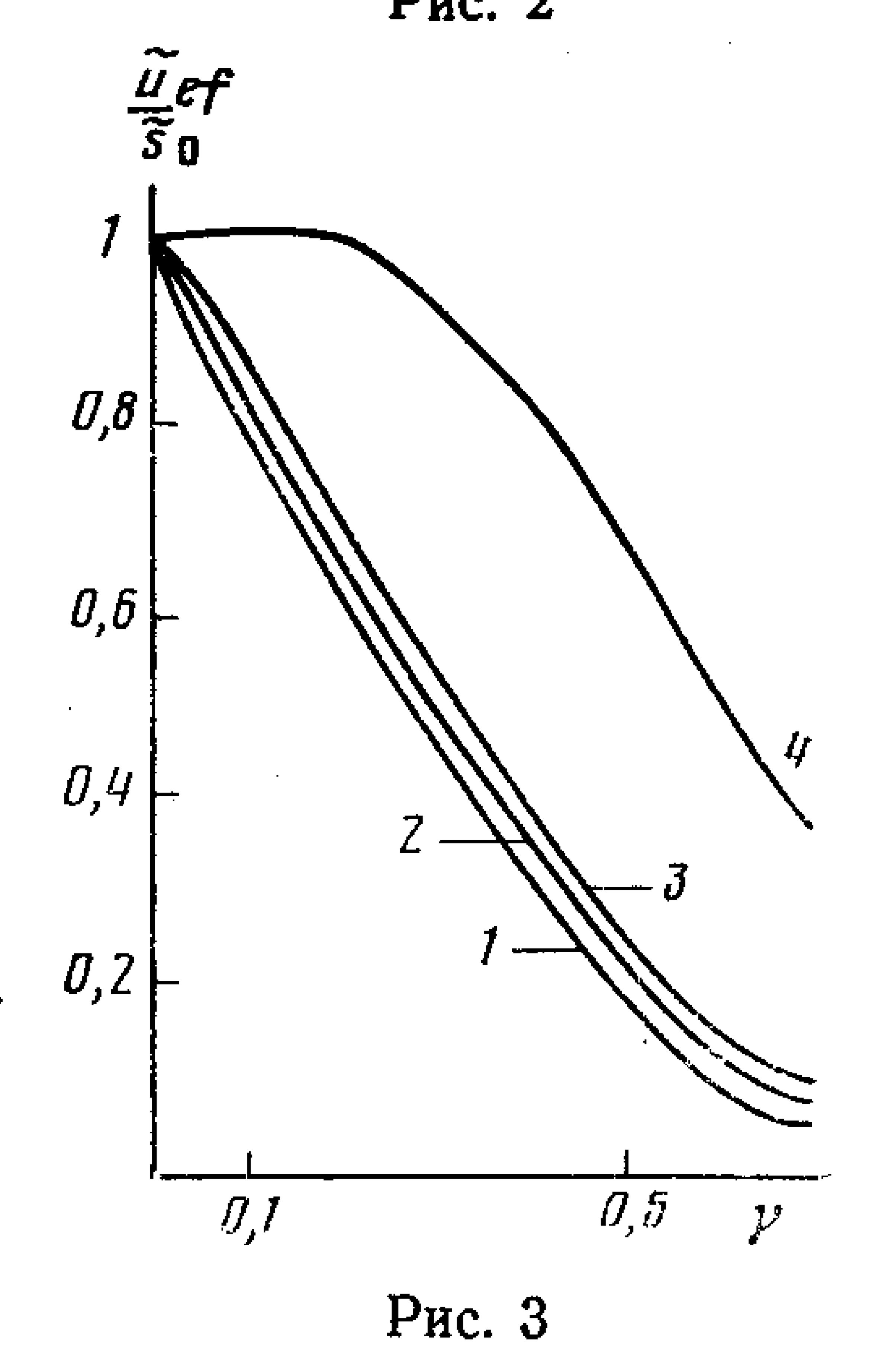


Рис. 3

На рис. 3 приведены графики зависимости (16) для различных гидродинамических ячеечных моделей. Различие между ними не превышает 15% при всех γ. Интересно отметить, что множитель $H(\gamma)$, введенный [9] для других целей (выполнения формулы Смолуховского), улучшает согласие результатов различных ячеечных моделей (без него различие превышало 50%).

Предельный случай (16) интересен еще и тем, что показывает влияние взаимодействия частиц на электрофорез «в чистом виде» (толщина ДС и степень перекрытия не влияют на эффект). Все убывание $\tilde{u}_{ef}$ с ростом γ (кривая *2*, рис. 3) обусловлено гидродинамическим взаимодействием и не может быть получено в рамках теории [6], не учитывающей этого взаимодействия. Поэтому вывод авторов работы [1] о том, что наблюдавшаяся в их опытах независимость $\tilde{u}_{ef}$ от γ служит подтверждением теории [6], представляется необоснованным. Кроме того, условия эксперимента в [1] не дают возможности количественной интерпретации данных на основе теории [6] или предлагаемой теории из-за высокого ζ-потенциала (89 мВ) и полидисперсности системы.

Приложение I.

Явный вид поля скорости. Поле скорости в ячеечной модели имеет вид [11]:

$$v_r = \frac{U}{Q(\gamma)}\left[C_1 - 2C_2\left(\frac{a}{r}\right)^3 + \frac{C_3}{10}\left(\frac{r}{a}\right)^2 + C_4\left(\frac{a}{r}\right)\right]\cos\theta$$

(нам понадобится только радиальная компонента).

Макроскопическая объемная скорость равна [9]

$$I_1 = U/H(\gamma)$$

Макроскопический градиент давления равен [9]

$$\Phi_1 = \frac{3\eta a U}{b^3} \cdot \frac{H(\gamma)\, C_4}{Q(\gamma)} \quad (17)$$

Величины Q, H, $C_1 - C_4$ для различных ячеечных моделей

Величина	Модель Кувабары	Модель Хаппеля	Модель Мехта и Морзе
C_1	$1+\gamma^3/2$	$1+3\gamma^5/2$	$1+5\gamma^3/4-5\gamma^5/4$
C_2	$-1/4+\gamma^3/10$	$-1/4$	$-(1-\gamma^3+\gamma^5)/4$
C_3	$-3\gamma^3$	$-5\gamma^5$	$-15(\gamma^3-\gamma^5)/2$
C_4	$-3/2$	$-3(1+2\gamma^5/3)/2$	$-3/2$
$Q(\gamma)$	$1-9\gamma/5+\gamma^3-\gamma^6/5$	$1-3\gamma/2+3\gamma^5/2-\gamma^6$	$1-9\gamma/4+5\gamma^3/2-5\gamma^5/4-$ $-\gamma^6/2+\gamma^8/2$
$H(\gamma)$	1	$\frac{1-\gamma^5}{(1-\gamma^3)(1+2\gamma^5/3)}$	$\frac{1-5\gamma^3/2+5\gamma^5/2}{1-\gamma^3}$

Приложение II.

Явный вид равновесного потенциала ДС. Приводимое здесь решение более подробно обсуждается в [8]. Уравнение Пуассона — Больцмана при малых ζ-потенциалах имеет вид

$$\frac{1}{x^2}\frac{d}{dx}x^2\frac{d}{dx}\tilde{\varphi}_{eg} = \tilde{\varphi}_{eg} \quad (18)$$

где $x = \varkappa r$; $x_0 = \varkappa a$; $x_1 = \varkappa b$; краевые условия имеют вид

$$\tilde{\varphi}_{eg}\big|_{x=x_0} = \tilde{\zeta}$$

$$\frac{d}{dx}\tilde{\varphi}_{eg}\big|_{x=x_1=0}$$

(последнее краевое условие обеспечивает электронейтральность ячейки как целого).

Решение (18) имеет вид

$$\tilde{\varphi}_{eg} = \tilde{\zeta} x_0 (P_1 \exp(x) + P_2 \exp(-x))/x$$

$$P_1 = (x_1+1)\exp(-x_1)/P_3$$

$$P_2 = (x_1-1)\exp(x_1)/P_3$$

$$P_3 = (x_1+1)\exp(x_0-x_1) + (x_1-1)\exp(x_1-x_0)$$

Плотность поверхностного заряда σ_0 связана с $\tilde{\zeta}$ формулами

$$\tilde{\zeta}_\infty = \frac{4\pi\sigma_0 a F}{\varepsilon R T}$$

$$\tilde{\zeta}_0 = \tilde{\zeta}_\infty/(1+x_0)$$

$$\tilde{\zeta} = \tilde{\zeta}_\infty P_3/((x_0+1)(x_1-1)\exp(x_1-x_0) - (x_0-1)(x_1+1)\exp(x_0-x_1)) \quad (19)$$

ζ_∞ имеет смысл потенциала единичной сферы без ДС ($x_0=0$); ζ_0 — потенциал единичной сферы при $x_0\neq 0$; $\tilde{\zeta}$ — потенциал сферы в ячейке. Для получения предела (16) удобно использовать предельное значение (18)

$$\zeta=\frac{3\tilde{\zeta}_\infty\gamma^3}{x_0^2(1-\gamma^3)} \quad \text{при } x_0\to 0; \quad \gamma\neq 0$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Long R. P., Ross S.* J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 26, № 4, p. 434.
2. *Ross S., Long R. P.* Ind. Engngn Chem., 1969, v. 61, № 1, p. 58.
3. *Van der Put A. G.* Ph. D. Thesis, Arnehm., 1980, 245 p.
4. *Henry D. C.* Proc. Roy. Soc., A, 1931, v. 133, № 1, p. 106.
5. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976, 326 с.
6. *Möller W. J. M., van Os G. A. J., Overbeck J. Th. G.* Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, № 2, p. 325.
7. *Levine S., Neale G.* J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 47, № 2, p. 520.
8. *Levine S., Neale G., Epstein N.* J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 57, № 3, p. 424.
9. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 3, 540.
10. *Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 4, с. 652.
11. *Хаппель Д., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976, 630 с.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР
Киев

Поступила в редакцию
15.VII.1980

THEORY OF THE COLLECTIVE ELECTROPHORESIS OF SPHERICAL PARTICLES IN THE HENRY'S APPROXIMATION

Zharkikh N. I., Shilov V. N.

Summary

Within the framework of Henry's approximation (a small surface potential and an arbitrary thickness of the double layer) the electrophoretic mobilities of the collective of spheres have been calculated for the cases of a constant charge and a constant potential. It has been shown that in those cases the mobilities are substantially different, if the bulk portion of dispersion is finite and the double layers of adjacent particles are markedly overlapped. Calculations have been carried out on the basis of a cellular model taking into account the hydrodynamic and the electrical interaction of spheres.